



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  C07D 295/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/07108</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00146		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. August 1996 (16.08.96)			
(30) Prioritätsdaten: A 1403/95 18. August 1995 (18.08.95) AT			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MANGENG, Bruno [AT/AT]; Dr.-Rudolf-Schuh-Strasse 25, A-4863 Seewalchen (AT). MÄNNER, Johann [AT/AT]; Bach 97, A-4852 Weyregg (AT). FIRGO, Heinrich [AT/AT]; Oberstadtgries 7/4, A-4840 Vöcklabruck (AT).		Mit internationalem Recherchenbericht.	
(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).			

(54) Title: PROCESS FOR THE SELECTIVE SEPARATION OF MORPHOLINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN ABTRENNUNG VON MORPHOLIN

(57) Abstract

The invention relates to a process for the selective separation of morpholine from an aqueous solution containing morpholine, N-methyl morpholine and N-methyl morpholine-N-oxide, in which (A) a quantity of the aqueous solution is taken through a cation exchanger capable of adsorbing morpholine until said exchanger can carry substantially no more morpholine and an eluate substantially free from morpholine but containing N-methyl morpholine and N-methyl morpholine-N-oxide is obtained, and (B) the cation exchanger charged with morpholine is regenerated and re-used in step (A).

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wässrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, das gekennzeichnet ist durch die folgenden Schritte, daß (A) die wässrige Lösung in einer Menge durch einen Kationenaustauscher, welcher Morpholin adsorbieren kann, geführt wird, bis er im wesentlichen nicht mehr mit Morpholin beladen werden kann und ein Eluat, welches im wesentlichen frei ist von Morpholin, jedoch N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, erhalten wird, und (B) der mit Morpholin beladene Kationenaustauscher regeneriert und im Schritt (A) erneut verwendet wird.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Oesterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wäßrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Aufarbeitung einer wäßrigen Prozeßflüssigkeit des Aminoxidverfahrens, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und der vorliegenden Patentansprüche allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloseslösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B einer Spinndüse, zu Filamenten versponnen, die durch ein Fällbad geführt werden.

Im Fällbad wird die Cellulose ausgefällt. Das tertiäre Aminoxid reichert sich im Fällbad an. Der Gehalt an Aminoxid im Fällbad kann dabei bis zu 30 Gew.-% betragen. Für die Wirtschaftlichkeit des Aminoxidverfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, das Aminoxid möglichst vollständig rückzugewinnen und neuerlich zur Herstellung einer formbaren Celluloseslösung zu verwenden. Es ist somit erforderlich, aus dem Fällbad NMMO rückzugewinnen.

Ein Verfahren zur Rückgewinnung von NMMO aus verdünnten wäßrigen Lösungen ist aus der DD-A - 274 435 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird die wäßrige Lösung über Austauschersäulen, die mit  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen enthaltendem Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat gefüllt sind, bis zur maximal äquimolaren Beladung geleitet, anschließend das NMMO durch äquimolare Mengen Natriumhydroxidlösung verdrängt und die Austauschersäulen mit Säure regeneriert.

Mit dem Aminoxid reichern sich im Fällbad jedoch auch Abbauprodukte des Aminoxidverfahrens an. Diese Abbauprodukte können stark gefärbt sein und damit die Qualität der hergestellten cellulosischen Formkörper beeinträchtigen. Andere Stoffe wiederum können zusätzlich ein Sicherheitsrisiko darstellen, da das Aminoxid unter gewissen Bedingungen zu stark exothermen Zersetzungsreaktionen neigt und diese Zersetzungsreaktionen von bestimmten Stoffen induziert oder

beschleunigt werden können. Diese Stoffe müssen vor der Konzentrierung und Abtrennung von NMMO aus dem aufzuarbeitenden Fällbad entfernt werden.

Nach dem Entfernen dieser unerwünschten Stoffe wird aus dem gereinigten Fällbad, welches gegebenenfalls mit anderen Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens, wie z.B. Brüdenkondensaten, die bei der Herstellung der Celluloselösung anfallen, vereinigt wird, Wasser abgezogen. Dies kann beispielsweise durch Eindampfen geschehen. Im Sumpf dieser Eindampfung fällt hochkonzentriertes, wässriges Aminoxid an, welches wieder in das Aminoxidverfahren rezykliert wird. Die Brüden der Eindampfung bestehen hauptsächlich aus Wasser, in welchem aber auch erhebliche Mengen an N-Methylmorpholin, das hauptsächliche Abbauprodukt des NMMO, gelöst sind. Ferner sind in den Brüden auch NMMO und Morpholin zu finden. Die Brüden enthalten typischerweise bis zu 100 mg NMMO, bis zu 240 mg N-Methylmorpholin und bis zu 30 mg Morpholin pro Liter. Sie werden zweckmäßigerweise konzentriert, beispielsweise durch Umkehrosmose. Die erhaltene wässrige Lösung enthält typischerweise bis zu 4 g NMMO, bis zu 10 g N-Methylmorpholin und bis zu etwa 1 g Morpholin.

Aus der EP-A - 0 402 347 ist bekannt, daß Amine aus Abwässern der Celluloseverarbeitung mittels eines Kationenaustauschers abgetrennt werden können. Der Kationenaustauscher trägt Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen. Anschließend wird der mit den Aminen beladene Kationenaustauscher mit einer wässrigen Lösung einer schwachen Säure, die einen pKa-Wert von größer als 3,0 besitzt, behandelt, um die Amine zu eluieren. Das Eluat wird destillativ aufgearbeitet, wobei ein Teil der schwachen Säure von den Aminen abgetrennt und gegebenenfalls rückgewonnen wird. Mit diesem Verfahren werden aus wässrigen Lösungen, die N-Methylmorpholin und Morpholin enthalten, beide Amine bis zu 94% aus dem Abwasser entfernt. Die abgetrennten Amine werden durch Verbrennung entsorgt.

Ferner ist bekannt, Morpholin, N-Methylmorpholin und NMMO mittels eines Kationenaustauschers gemeinsam aus Abwässern abzutrennen (V. Grilc und N. Zitko, Recovery of Morpholine; Chem. Biochem. Eng. Q. 6(4), 189-193 (1992)).

Die EP-A - 0 468 951 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung von Aminoxiden aus wäßrigen Lösungen, und zwar insbesondere Abwässern, die bei der Celluloseverarbeitung anfallen. Gemäß diesem bekannten Verfahren werden die Abwässer mit einem Kationenaustauscher in Kontakt gebracht, welcher Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen aufweist, um den Kationenaustauscher mit den Aminoxiden zu beladen, worauf der beladene Kationenaustauscher gewaschen und die Aminoxide mit einer wäßrigen Lösung einer schwachen Säure mit einem pKa-Wert von größer als 3,0 behandelt wird, um die Aminoxide zu eluieren. Auch dieses Verfahren hat zum Ziel, die Aminoxide vollständig aus den Abwässern zu entfernen, um sie umweltschonend entsorgen zu können.

Im Aminoxidverfahren sollten jedoch die Verluste an NMMO möglichst gering gehalten werden. Auch sollte das N-Methylmorpholin wieder zu NMMO oxidiert und rückgeführt werden. Die Oxidation gelingt beispielsweise mit einem peroxidischen Oxidationsmittel.

Ein Verfahren zur präparativen Herstellung von tertiären Aminoxiden durch Oxidation von tertiären Aminen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 092 862 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird das Aminoxid in einem wäßrigen Lösungsmittel mit molekularem Sauerstoff unter Druck oxidiert, welches Lösungsmittel einen pH-Wert aufweist, der etwa gleich hoch oder höher als der pKa-Wert des tertiären Amins ist.

Die DD-A - 259 863 betrifft die Herstellung wäßriger NMMO-Lösungen durch Oxidation von N-Methylmorpholin mit  $H_2O_2$  und Leiten der Reaktionslösung über eine oder mehrere Austauschersäulen, die mit sulfonatgruppenhaltigem

Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat gefüllt sind, sowie durch Einstellen eines pH-Wertes der Lösung auf Werte zwischen 8 und 5 durch Zusatz von Phosphorsäure.

Bei einer Oxidation ist nachteilig, daß im Prozeßwasser vorhandenes Morpholin, welches als Verunreinigung mit den tertiären Aminen eingeschleppt wird, teilweise zu toxischem N-Nitrosomorpholin oxidiert wird, welches sich im NMNO-Kreislauf unerwünscht anreichert. Bei den Oxidationsreaktionen werden zusätzlich auch andere Nitrosamine gebildet.

Die Oxidation von N-Methylmorpholin mit  $H_2O_2$  zu NMNO ist z.B. aus der EP-A - 0 254 803 bekannt. Aus der DE-A - 4 140 259 ist die Herstellung von NMNO bekannt, bei welchem Verfahren die Bildung von Nitrosaminen hintangehalten wird, indem primäre und sekundäre Amine z.B. mit Säurehalogeniden abgefangen werden. Die EP-A - 0 320 690 beschreibt die Herstellung von im wesentlichen nitrosaminfreien Aminoxiden durch Oxidation mittels Peroxiden in Gegenwart einer Kombination von  $CO_2$ /Ascorbinsäure, welche als Nitrosamininhibitor wirkt. Aus der EP-A - 0 401 503 ist die Oxidation mit  $H_2O_2$  in Wasser und einem Cosolvens, vorzugsweise ein Carbonsäureester, bekannt. Gemäß der FR-A - 8 808 039 wird die Oxidation unter Zusatz von  $CO_2$  durchgeführt, und gemäß der US-A - 5,216,154 wird die Oxidation zu NMNO in reiner  $CO_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

Die Hintanhaltung der Bildung von Nitrosaminen wird im Stand der Technik entweder nicht erreicht, oder sie wird durch Verbrauch der Ausgangsprodukte des N-Nitrosomorpholins oder durch Zusätze zur Verlangsamung der N-Nitrosomorpholin-Bildungsrate erzielt. Insbesondere in einem Aminoxidverfahren, welches einen geschlossenen Kreislauf darstellt, bedingt die Zugabe von diversen Chemikalien, wie z.B. Säurehalogenide oder Ascorbinsäure bzw. auch  $CO_2$ , zum Prozeß Probleme bei der Reinigung der Prozeßwässer, da die aus den zugesetzten Chemikalien stammenden Abbauprodukte aus dem Verfahren

entfernt werden müssen. Bei vielen Chemikalien sind auch Sicherheitsaspekte in Bezug auf die Gefahr von Exothermien zu berücksichtigen. Daher sind alle diese Varianten für die Aufarbeitung von Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens ungeeignet.

Die vorliegende Erfindung setzt sich daher zum Ziel, ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus diversen Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens bereitzustellen, bei welchem im wesentlichen lediglich Morpholin abgetrennt wird und NMMO und N-Methylmorpholin im Prozeßwasser verbleiben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wäßrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und NMMO enthält, ist gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß

- (A) die wäßrige Lösung in einer Menge durch einen Kationenaustauscher, welcher Morpholin adsorbieren kann, geführt wird, bis er im wesentlichen nicht mehr mit Morpholin beladen werden kann und ein Eluat, welches im wesentlichen frei ist von Morpholin, jedoch N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, erhalten wird, und
- (B) der mit Morpholin beladene Kationenaustauscher regeneriert und im Schritt (A) erneut verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß offenbar ein Kationenaustauscher eine im Vergleich zu N-Methylmorpholin und NMMO höhere Aktivität für Morpholin aufweist und daß diese höhere Aktivität ausreicht, daß zu dem Zeitpunkt, an dem Morpholin durchzubrechen beginnt, N-Methylmorpholin und NMMO bereits in hoher Ausbeute eluiert sind, wodurch eine scharfe Abtrennung des Morpholins ermöglicht wird. Die Abtrennung geschieht im einzelnen so, daß am frischen Kationenaustauscher zunächst alle drei Komponenten, also Morpholin, N-Methylmorpholin und NMMO adsorbiert werden. Ist der

Kationenaustauscher mit diesen drei Komponenten beladen, beginnt NMMO durchzubrechen, da sowohl nachkommendes NMMO nicht mehr adsorbiert werden kann, als auch nachkommendes Morpholin und N-Methylmorpholin bereits adsorbiertes NMMO verdrängen. Dies bedeutet, daß das Eluat zu diesem Zeitpunkt praktisch nur NMMO enthält.

Ist im wesentlichen sämtliches NMMO am Kationenaustauscher verdrängt, erscheint im Eluat auch N-Methylmorpholin, welches vom nachkommenden Morpholin verdrängt wird. Zu diesem Zeitpunkt enthält das Eluat NMMO und N-Methylmorpholin. Erst wenn im wesentlichen kein N-Methylmorpholin mehr am Kationenaustauscher adsorbiert ist und die Kapazität des Kationenaustauschers erschöpft ist, beginnt Morpholin durchzubrechen und muß die Eluierung abgebrochen und der Kationenaustauscher regeneriert werden. Dies kann beispielsweise mit verdünnten Mineralsäuren geschehen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kationenaustauscher weist vorzugsweise Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen auf.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist durch den weiteren Schritt gekennzeichnet, daß

- (C) das im Schritt (A) erhaltene Eluat gegebenenfalls nach Entfernung von Wasser einer Oxidationsbehandlung unterzogen wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren.

Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt sicher, daß eine Neubildung des toxischen N-Nitrosomorpholins praktisch vollständig unterdrückt wird, da das Eluat praktisch kein Morpholin enthält. Das oxidierte Eluat enthält somit lediglich den üblichen geringen Grundpegel an N-Nitrosomorpholin, der sich im Aminoxidverfahren einstellt.

Die Oxidation wird zweckmäßigerweise mittels eines peroxidischen Oxidationsmittels vorgenommen. Als peroxidisches Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt  $H_2O_2$  eingesetzt. Das  $H_2O_2$  wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung mit 30-50 Gew.-%  $H_2O_2$  eingesetzt. Das  $H_2O_2$  wird am besten in einer Menge von 0,8 bis 2 Mol pro Mol N-Methylmorpholin eingesetzt.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung während oder nach der Oxidationsbehandlung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist, wobei das ultraviolette Licht am besten von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.

Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf der Entdeckung, daß N-Nitrosomorpholin durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit einem Intensitätsmaximum von 254 nm zerstört werden kann. Wenn daher während oder nach der Oxidationsbehandlung mit dem ultravioletten Licht bestrahlt wird, kommt es zu einer Zerstörung des als Grundpegel vorhandenen N-Nitrosomorpholins, wodurch es möglich wird, den Grundpegel an dieser toxischen Substanz beträchtlich herabzusetzen.

Es hat sich gezeigt, daß es vorteilhafter ist, zuerst Morpholin mittels des Kationenaustauschers abzutrennen und dann erst das Eluat zu oxidieren, da auf diese Weise eine wesentlich geringere Bestrahlungszeit und -intensität mit ultraviolettem Licht erforderlich ist, um das N-Nitrosomorpholin zu zerstören. Wird Morpholin vor der Oxidation nicht abgetrennt, wird eine dem Morpholingehalt entsprechende Menge N-Nitrosomorpholin neu gebildet, welche zur Zerstörung eine beträchtlich höhere Bestrahlungszeit und -leistung erfordert.

Die Bestrahlungsleistung kann z.B. 200 bis 500 mJ/cm<sup>2</sup> betragen und ist von der Konstruktion der Lampe und von den Prozeßbedingungen, insbesondere der Temperatur, abhängig.

Es sind Arbeitsvorschriften zur quantitativen Analyse von Nitrosaminen bekannt, welche eine UV-Bestrahlung und eine anschließende Bestimmung der entstandenen Nitrite anwenden (D.E.G. Shuker, S.R. Tannenbaum, Anal. Chem., 1983, 55, 2152-2155; M. Rhighezza, M.H. Murello, A.M. Siouffi, J. Chromat., 1987, 410, 145-155; J.J. Conboy, J.H. Hotchkiss, Analyst, 1989, 114, 155-159; B. Büchel, L. Hoffmann, J. Lang, Fresen.J.Anal.Chem., 1990, 336, 328-333). Diese analytischen Arbeitsvorschriften behandeln jedoch nicht die Zerstörung von N-Nitrosomorpholin.

Zur erfindungsgemäßen Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe kann die Lampe in den Behälter, welcher das zu behandelnde Prozeßwasser enthält, eingehängt werden. Die Lampe kann aber auch auf eine andere Weise angeordnet werden. Ferner kann die Bestrahlung beispielweise auch während eines kontinuierlichen Umpumpens der zu bestrahlenden Lösung in einem Dünnfilm-UV-Reaktor vorgenommen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Aufarbeitung eines Prozeßwassers aus dem Aminoxidverfahren.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist folgende Schritte auf, daß

- (1) die oben erwähnten, beispielsweise mittels Umkehrosmose konzentrierten Brüden über einen Kationenaustauscher geleitet werden, der Morpholin selektiv adsorbieren kann und sicherstellt, daß der pH-Wert im Bereich von 6,0 bis 9,0 ist, worauf
- (2) das aus dem Kationenaustauscher erhaltene Eluat mit gereinigtem Fällbad des Aminoxidverfahrens vereinigt wird, welches Fällbad 10-30 Gew.-% NMMO enthält, und

(3) das mit dem Fällbad vereinigte Eluat in einem Eindampfungsreaktor mit dem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu oxidieren und um aufzukonzentrieren, wobei konzentriertes, wäßriges NMMO, das neuerlich in das Aminoxidverfahren rückgeführt wird, und Brüden erhalten werden, welche kondensiert und im Schritt (1) eingesetzt werden.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen NMOR, NMMO, NMM und M stehen für N-Nitrosomorpholin, N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylmorpholin bzw. Morpholin.

#### Beispiel 1

Ein Prozeßwasser aus dem Aminoxidverfahren, und zwar ein Retentat einer Umkehrosmose, wurde durch einen schwach sauren Kationenaustauscher (Polyacrylgerüst mit Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen; Dowex CC-2; Hersteller: The Dow Chemical Company) geleitet. Das Retentat hatte einen pH von 9,9 und folgende Zusammensetzung:

NMMO:	1661 ppm
NMM:	2377 ppm
M:	1376 ppm

Es wurden 30 ml Kationenaustauscher in einer Säule mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von etwa 5,5 cm verwendet. Das Retentat wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 4 Bettvolumina pro Stunde durch den Kationenaustauscher geleitet. Die Eluate wurden in Intervallen von jeweils 5 Bettvolumina gesammelt, und anschließend wurden jeweils der pH-Wert und die Konzentrationen an NMMO, NMM und M bestimmt.

Der Kationenaustauscher begann nach 10 Bettvolumina zu quellen, und die Quellung verlief kontinuierlich bis zum Ende der Beladung und betrug nach 200 Bettvolumina 150%.

Die Konzentrationen (ppm) an NMMO, NMM und M wurden mittels HPLC bestimmt (Säule: Hypersil Si 150 x 4 mm; 50°C; Laufmittel: 52% Acetonitril far UV, Fisions Scientific Equipment, Nr. A/0627/17; 48% 10 mMol KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Merck Nr. 4873), mit NaOH auf pH 6,7 eingestellt; isokratisch 1ml/min; Detektor: UV 192 nm). Die Quantifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Kalibrierung einer externen 3-Punkt Eichung. Die Ergebnisse sind der der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tabelle

Bettvolumen	NMMO	NMM	M	pH
Start	1661	2377	1376	9,9
5	1	n.b.	n.b.	4,0
10	1	n.b.	n.b.	3,9
20	332	2	n.b.	5,1
30	2350	1	n.b.	5,8
40	2409	241	n.b.	7,4
50	2064	276	2	7,3
60	2026	1210	3	8,1
70	1943	1517	5	8,1
80	1850	2516	6	8,4
90	1805	2736	6	8,4
100	1671	3461	5	8,5
110	1632	4031	5	8,6
120	1594	4050	6	8,6
130	1594	3919	6	8,6
140	1596	4132	6	8,6
150	1597	4063	7	8,6
160	1596	3939	13	8,6
170	1588	4060	85	8,6
180	1605	3441	459	8,8

12

190	1625	2723	1422	9,3
200	1620	2390	1875	9,3
<u>210</u>	<u>1646</u>	<u>2390</u>	<u>1748</u>	<u>9,2</u>

n.b. = nicht bestimmbar

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, kann M von NMM und NMMO scharf getrennt werden:

Zu Beginn werden alle drei Komponenten, also sowohl NMMO, NMM als auch M vom Kationenaustauscher zurückgehalten und der pH sinkt von 9,9 auf etwa 4,0.

Ab dem 20. Bettvolumen beginnt NMMO zu eluieren, während NMM und M zurückgehalten werden, sodaß das Eluat bis zum 40. Bettvolumen praktisch nur NMMO enthält. Der pH steigt auf 5,8 an. Die Eluierung von NMMO ist wahrscheinlich auf eine Verdrängung des bereits adsorbierten NMMO vom Kationenaustauscher durch nachgeliefertes NMM und M zurückzuführen.

Ab dem 40. Bettvolumen beginnt auch NMM zu eluieren, während M weiter zurückgehalten wird. Der pH steigt weiter auf etwa 8-9. Offenbar wird adsorbiertes NMM von nachgeliefertem M am Ionenaustauscher verdrängt.

Überraschend ist, daß M erst ab etwa dem 170. Bettvolumen eluiert wird, also zu einem Zeitpunkt, ab dem das NMMO und das NMM bereits zu mindestens 85 Gew.-% zurückgewonnen sind. Ab diesem Zeitpunkt steigt der pH neuerlich an, und zwar auf etwa 9,3. Der Kationenaustauscher ist somit nach 170 Bettvolumina mit Morpholin voll beladen und muß regeneriert werden.

Das bis zum 170. Bettvolumen gesammelte Eluat ist praktisch frei von M und kann zur Oxidationsbehandlung verwendet werden, um NMMO zu gewinnen.

## Beispiel 2

Eine wäßrige Lösung, welche pro Liter 25 µg NMOR, 2530 mg NMMO, 3923 mg NMM und 30 mg M enthielt, wurde zur Oxidation von NMM zu NMMO mit 30%-igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt (Mol NMM/Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/1,2) und in einem UV-Reaktor mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Type Katadyn UV-Strahler EK-36, Nr. 79000; Hersteller: Katadyn) bestrahlt (Wellenlänge: 254 nm). Die Temperatur des Prozeßwassers war 50°C.

Die Konzentration an NMOR wurde mittels HPLC (Säule: Hypersil ODS 250 x 4 mm; 50°C; Laufmittel: A = 0,6% Acetonitril; B = 49,7% H<sub>2</sub>O; Gradient 1 ml/min; 10 min. - 100% A; 7 min - 100% B; Detektor: UV 238 nm) bestimmt.

Innerhalb der ersten 90 Minuten stieg die NMOR-Konzentration auf 45 µg/l an, was auf eine schnelle Reaktion des in der Lösung befindlichen M zurückzuführen ist. Anschließend nahm die Konzentration an NMOR jedoch stark ab. Nach 6 Stunden war kein NMOR mehr nachweisbar.

Nach einer Gesamt-Oxidationszeit von 20 Stunden enthielt die Lösung 5386 mg NMMO/Liter. Dies entspricht einer Ausbeute von 62% der Theorie.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wäßrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß
  - (A) die wäßrige Lösung in einer Menge durch einen Kationenaustauscher, welcher Morpholin adsorbieren kann, geführt wird, bis er im wesentlichen nicht mehr mit Morpholin beladen werden kann und ein Eluat, welches im wesentlichen frei ist von Morpholin, jedoch N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, erhalten wird, und
  - (B) der mit Morpholin beladene Kationenaustauscher regeneriert und im Schritt (A) erneut verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher Carboxylgruppen aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher Sulfonsäuregruppen aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt, daß
  - (C) das im Schritt (A) erhaltene Eluat gegebenenfalls nach Entfernung von Wasser einer Oxidationsbehandlung unterzogen wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation mittels eines peroxidischen Oxidationsmittels vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung während oder nach der Oxidationsbehandlung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das ultraviolette Licht von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, ein Prozeßwasser aus dem Aminoxidverfahren eingesetzt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/AT 96/00146

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07D295/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 448 924 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 2 October 1991 see the whole document ---	1-8
A	JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, vol. 242, 1982, pages 374-380, XP000605042 OCK SOON ET AL: see page 374 ---	1-8
A	CHEM. BIOCHEM. ENG. Q., vol. 6, no. 4, 1992, pages 189-193, XP000603935 V. GRILC ET AL: see the whole document ---	1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

15 November 1996

Date of mailing of the international search report

20.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/AT 96/00146

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 402 347 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 12 December 1990 cited in the application see the whole document ---	1-8
A	DD,A,274 435 (VEB CHEMIEFASERKOMBINAT SCHWARZA "WILHELM PIECK") 20 December 1989 cited in the application see the whole document -----	1-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/AT 96/00146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-448924	02-10-91	AT-B- AT-T- BG-A- CA-A- DE-D- ES-T- HR-A- IE-B- JP-A- NO-B- PL-B- SU-A- TR-A- US-A-	392915 108087 60029 2039073 59006371 2026434 930457 65662 6055037 176997 170124 1836129 25231 5118423	10-07-91 15-07-94 15-07-93 29-09-91 11-08-94 16-10-94 29-02-96 15-11-95 01-03-94 27-03-95 31-10-96 23-08-93 01-01-93 02-06-92
EP-A-402347	12-12-90	AT-B- CA-A- ES-T- JP-A- NO-B- US-A-	393114 2017689 2045894 3030892 176171 5043075	26-08-91 08-12-90 16-01-94 08-02-91 07-11-94 27-08-91
DD-A-274435		NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Patent Aktenzeichen

PCT/AT 96/00146

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07D295/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 448 924 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 2.Okttober 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, Bd. 242, 1982, Seiten 374-380, XP000605042 OCK SOON ET AL: siehe Seite 374 ---	1-8 *
A	CHEM. BIOCHEM. ENG. Q., Bd. 6, Nr. 4, 1992, Seiten 189-193, XP000603935 V. GRILC ET AL: siehe das ganze Dokument ---	1-8
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15.November 1996

20. 11. 96

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luyten, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. nationales Aktenzeichen  
PCT/AT 96/00146

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 402 347 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 12.Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	DD,A,274 435 (VEB CHEMIEFASERKOMBINAT SCHWARZA "WILHELM PIECK") 20.Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 96/00146

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-448924	02-10-91	AT-B- 392915 AT-T- 108087 BG-A- 60029 CA-A- 2039073 DE-D- 59006371 ES-T- 2026434 HR-A- 930457 IE-B- 65662 JP-A- 6055037 NO-B- 176997 PL-B- 170124 SU-A- 1836129 TR-A- 25231 US-A- 5118423	10-07-91 15-07-94 15-07-93 29-09-91 11-08-94 16-10-94 29-02-96 15-11-95 01-03-94 27-03-95 31-10-96 23-08-93 01-01-93 02-06-92
EP-A-402347	12-12-90	AT-B- 393114 CA-A- 2017689 ES-T- 2045894 JP-A- 3030892 NO-B- 176171 US-A- 5043075	26-08-91 08-12-90 16-01-94 08-02-91 07-11-94 27-08-91
DD-A-274435		KEINE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**